

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/042140 A1

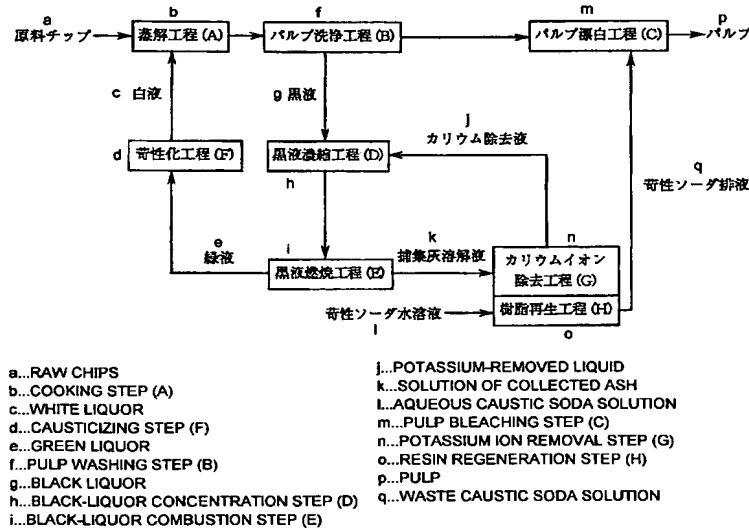
(51) 国際特許分類: D21C 11/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011606  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-320651 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本  
錬水株式会社 (NIPPON RENSUI CO.) [JP/JP]; 〒170-

0005 東京都豊島区南大塚三丁目 4 3 番 1 1 号 Tokyo (JP). 北越製紙株式会社 (HOKUETSU PAPER MILLS, LTD.) [JP/JP]; 〒940-0027 新潟県長岡市西蔵王三丁目 5 番 1 号 Niigata (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古荘 三郎 (FURUSHO, Saburo) [JP/JP]; 〒170-0005 東京都豊島区南大塚三丁目 4 3 番 1 1 号 日本錬水株式会社内 Tokyo (JP). 河野 典生 (KAWANO, Norio) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 日本錬水株式会社研究所内 Kanagawa (JP). 若本 茂 (WAKAMOTO, Shigeru) [JP/JP]; 〒950-0881 新潟県新潟市 榎町 5 7 北越製紙株式会社 新潟工場内 Niigata (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING KRAFT PULP

(54) 発明の名称: クラフトパルプの製造方法



(57) Abstract: A process for producing a kraft pulp, which includes a potassium ion removal step (G) in which an aqueous solution of collected ashes recovered with a dust collector from a combustion gas discharged from a black-liquor combustion step (E) is passed through a bed of a sodium-form cation-exchange resin packing to adsorb and remove potassium ions and a regeneration step (H) in which the cation-exchange resin used in the potassium ion removal step (G) is regenerated with an aqueous caustic soda solution, wherein a fraction rich in sodium sulfate and sodium carbonate and recovered in the potassium ion removal step (G) is circulated to the black-liquor concentration step (D), and a waste caustic soda solution recovered in the regeneration step (H) is reused in the bleaching step (C).

(57) 要約: ラフトパルプの製造方法において、黒液燃焼工程(E)の燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰の水溶解液をナトリウム形カチオン交換樹脂の充填床に通液してカリウムイオンを吸着除去するカリウムイオン除去工程(G)と、当該カリウムイオン除去工程(G)で使用されたカチオン交換樹脂の苛性ソーダ水溶液による再生工程(H)とを設け、そして、カリウムイオン除去工程(G)

[続葉有]



(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号九段勸業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IN, KR, NO, NZ, RU, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## クラフトパルプの製造方法

## 技術分野

本発明は、クラフトパルプの製造方法に関する。

## 背景技術

周知の通り、クラフトパルプの基本的な製造方法は、苛性ソーダと硫化ソーダを主成分とする蒸解液にて原料チップを処理してパルプに変換する蒸解工程（A）、得られたパルプを洗浄し且つ蒸解液から変換された炭酸ソーダと硫酸ソーダとを含む黒液を分離回収するパルプ洗浄工程（B）、アルカリの存在下に漂白剤でパルプを処理するパルプ漂白工程（C）、パルプ洗浄工程（B）で分離回収した黒液を濃縮する黒液濃縮工程（D）、濃縮された黒液を燃焼して硫酸ソーダを硫化ソーダに還元し、更に、燃焼排ガスから集塵機にて硫酸ソーダと炭酸ソーダを回収する黒液燃焼工程（E）、燃焼工程で回収したスメルトの水溶解液である緑液を生石灰にて処理し、緑液中の炭酸ソーダを苛性ソーダに転化して白液を得る苛性化工程（F）を包含し、そして、苛性化工程（F）で回収された白液を蒸解工程（A）に循環することより成る。

前記の様なクラフトパルプの製造方法においては、薬品回収のクローズド化が図られ薬品回収率が益々高められている。すなわち、燃焼工程（E）の燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰からの炭酸ソーダや硫酸ソーダの回収も行わるに到っている。

ところで、前記の様に捕集灰から有価成分の回収を行なう場合は、木材などから混入される不純物、例えば、カリウム分などの蓄積を防止するためにその除去を行なう必要がある。

「ソーダ回収ボイラーの捕集灰からの食塩及びカリウム塩の除去方法」とし

て、捕集灰の水スラリーのpHを硫酸添加により10以下に、温度を20℃以上に調整し、一定時間保持して捕集灰中の食塩及びカリウム塩を水に溶解させ、当該スラリーを20℃未満の温度に冷却して固形分を析出させた後、固形分は濃縮前の黒液に再溶解させ、その黒液を黒液濃縮器の前流に戻すことによって固形分を回収する方法が提案されている（特開平9-29201号公報）。

しかしながら、前記の方法には次の様な欠点がある。（1）系外に排出される液体中に含まれる有価物の損失が大きい。（2）ナトリウムの回収率向上のために使用する希硫酸の使用量が多い。（3）析出槽の氷を製造する製氷器の動力費が大きい。（4）これらの理由でランニングコスト的に不利である。また、（5）スラリー状であるため、装置が摩耗劣化し易いという問題もある。

そこで、本発明者らは、前記の問題を防止するため、「蒸解薬品回収工程の捕集灰の処理方法」として、捕集灰の水溶解液をイオン交換樹脂で処理し、硫酸イオン及び炭酸イオンに富む画分を回収して再利用する方法を提案した（特開2002-138381号公報、特開2002-138382号公報、特開2002-146691号公報）。

前記の公開公報には、Na型強酸性イオン交換樹脂によるカリウムイオン吸着除去工程、キレート樹脂による多価金属イオン吸着除去工程、両性イオン交換樹脂による塩素イオン分離工程が開示されている。そして、薬品再生の必要な上記のNa型強酸性イオン交換樹脂およびキレート樹脂の再生方法としては、それぞれ、酸（例えば塩酸水溶液）を通液した後に苛性ソーダ水溶液または食塩水を通液する方法および酸（例えば塩酸水溶液）を通液した後に苛性ソーダ水溶液を通液する方法が記載されている。

本発明の目的は、薬品回収のクローズド化が図られたクラフトパルプの製造方法であって、特にカリウム不純物の蓄積を防止し、しかも、プロセス内で使用する薬品の有効利用を図った、工業的に有利なクラフトパルプの製造方法を提供することにある。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のクラフトパルプの製造方法の一例の工程図である。図 2 は、実施例 1 のカリウムイオン除去工程で得られた流出曲線である。

## 発明の開示

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、次の様な知見を得た。すなわち、アルカリの存在下に漂白剤でパルプを処理する漂白工程においては、アルカリとして、高純度の苛性ソーダが使用される。ところで、ナトリウム形カチオン交換樹脂の再生方法として、苛性ソーダ水溶液を通液する方法を行なった場合、多量のカリウムイオンを含有する苛性ソーダ排水が副生する。ところが、斯かる苛性ソーダ排水は、高純度の苛性ソーダと遜色なく前記の漂白工程に使用することが出来る。

本発明は、前記の知見を基に完成されたものであり、ナトリウム形カチオン交換樹脂の再生方法として苛性ソーダ水溶液を使用する方法を選択し、そして、再生に使用した後の苛性ソーダ排水を巧みに利用した発明である。

すなわち、本発明の要旨は、苛性ソーダと硫化ソーダを主成分とする蒸解液にて原料チップを処理してパルプに変換する蒸解工程（A）、得られたパルプを洗浄し且つ蒸解液から変換された炭酸ソーダと硫酸ソーダとを含む黒液を分離回収するパルプ洗浄工程（B）、アルカリの存在下に漂白剤でパルプを処理するパルプ漂白工程（C）、パルプ洗浄工程（B）で分離回収した黒液を濃縮する黒液濃縮工程（D）、濃縮された黒液を燃焼して硫酸ソーダを硫化ソーダに還元し、更に、燃焼排ガスから集塵機にて硫酸ソーダ及び炭酸ソーダを含む捕集灰を回収する黒液燃焼工程（E）、燃焼工程で回収したスメルトの水溶解液である緑液を生石灰にて処理し、緑液中の炭酸ソーダを苛性ソーダに還元して白液を得る苛性化工程（F）を包含し、そして、苛性化工程（F）で回収された白液を蒸解工程（A）に循環することより成るクラフトパルプの製造方法において、黒液燃焼工程（E）の燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰

の水溶解液をナトリウム形カチオン交換樹脂の充填床に通液してカリウムイオンを吸着除去するカリウムイオン除去工程（G）と、当該カリウムイオン除去工程（G）で使用されたカチオン交換樹脂の苛性ソーダ水溶液による再生工程（H）とを設け、そして、カリウムイオン除去工程（G）から回収された硫酸ソーダ及び炭酸ソーダに富む画分を前記の黒液濃縮工程（D）に循環し、更に、再生工程（H）で回収された苛性ソーダ排水を前記の漂白工程（C）で再使用することを特徴とするクラフトパルプの製造方法に存する。

以下、本発明を添付図面に基づいて詳細に説明する。

本発明のクラフトパルプの製造方法は、基本的には、従来公知の方法と同様であり、蒸解工程（A）、パルプ洗浄工程（B）、パルプ漂白工程（C）、黒液濃縮工程（D）、黒液燃焼工程（E）、苛性化工程（F）を包含する。これらの工程は、公知の条件に従って行なわれる。

蒸解工程（A）においては、蒸解釜中、苛性ソーダと硫化ソーダを主成分とする蒸解液にて原料チップを処理してパルプに変換する。原料チップの処理は高温高圧下に行なわれる。通常、温度は150～160℃、圧力は8.5～9.5 Kg/cm<sup>2</sup>Gである。

パルプ洗浄工程（B）においては、前記で得られたパルプを洗浄し且つ蒸解液から変換された炭酸ソーダと硫酸ソーダとを含む黒液（パルプの蒸解液を含む洗浄液）を分離回収する。黒液中には薬品成分と共にチップ中の有機物が含まれている。黒液中の固形分濃度は通常15～25重量%である。

パルプ漂白工程（C）においては、アルカリの存在下に漂白剤でパルプを処理する。この工程は、単一の薬品による処理ではなく、次の様に各種の薬品による処理が行なわれる。例えば、（1）塩素又は二酸化塩素漂白→アルカリ抽出→次亜塩素酸塩漂白→二酸化塩素漂白、（2）塩素または二酸化塩素漂白→アルカリ抽出→次亜塩素酸塩漂白→アルカリ抽出→二酸化塩素漂白などの方法が挙げられ、これらの一部を省略した方法もある。アルカリ抽出段は、蒸解、酸素漂白、塩素化と続いたりグニン除去工程を完結させるものであり、苛性ソー

ダが主に使用されている。更に、リグニン除去効率を向上させるため、アルカリ抽出段に過酸化水素（E<sub>p</sub>）、次亜塩素酸塩（E<sub>H</sub>）の併用、更には酸素を併用する方法（E<sub>op</sub>、E<sub>oH</sub>）も行われている。アルカリ抽出段の後には、残留する高縮合リグニンの除去を目的に、次亜塩素酸塩および二酸化塩素漂白が行われ、この様にして高く、安定した白色度の晒しパルプを得ている。最近では、環境問題から塩素および次亜塩素酸塩を使用しない無塩素漂白（E<sub>CF</sub>）法が採用される様になった。

黒液濃縮工程（D）においては、パルプ洗浄工程（B）から排出される固形分濃度15～25重量%の黒液をエバポレーターにおいて、黒液が燃焼可能な濃度になるまで濃縮する。通常、固形分濃度が70～80重量%程度になるまで濃縮する。

黒液燃焼工程（E）においては、濃縮された黒液を燃焼して硫酸ソーダを硫化ソーダに還元する。すなわち、ボイラーの炉内に黒液を噴射し炉底に約1000℃のチャーと呼ばれる山を形成して燃焼する。そして、炉底部にて800℃前後の温度に溶融したスメルト（薬品成分）を回収する。更に、黒液燃焼工程（E）においては、燃焼排ガスからボイラーの煙道に配置された集塵機にて硫酸ソーダ及び炭酸ソーダを含む捕集灰を回収する。

苛性化工程（F）においては、燃焼工程で回収したスメルトの水溶解液である緑液を生石灰にて処理し、緑液中の炭酸ソーダを苛性ソーダに転化して白液を得る。なお、生石灰はライムスラッジに転化する。また、図示を省略したが、苛性化工程（F）にはライムスラッジを含んだミルク液（乳液）からスラッジを除去し白液を清澄にする工程、分離除去されたライムスラッジをキルンで燃焼して再び生石灰に戻す工程などを含んでいる。この苛性化工程（F）で転化された白液は蒸解工程（A）で蒸解液として使用される。

本発明においては、前記の様なクラフトパルプの製造方法において、黒液燃焼工程（E）の燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰の水溶解液をナトリウム形カチオン交換樹脂の充填床に通液してカリウムイオンを吸着除去する

カリウムイオン除去工程（G）と、当該カリウムイオン除去工程（G）で使用されたカチオン交換樹脂の苛性ソーダ水溶液による再生工程（H）とを設ける。

カリウムイオン除去工程（G）において、捕集灰の水への溶解には、乾式電気集塵機の場合、捕集灰の溶解度を考慮し、温水を利用する。また、湿式電気集塵機（ミストコットレル）の場合、付設された湿式スクラパーから得られた灰回収液を使用することが出来る。通常、捕集灰に対して3～10重量倍の水が使用される。

ナトリウム形カチオン交換樹脂としては、例えば、三菱化学社製「ダイヤイオン（登録商標）UBK550」が好適である。カチオン交換樹脂の充填床の形成には通常のイオン交換塔が使用される。また、通液時空間速度（SV）は、通常 $1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ とされ、温度は、通常 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ とされる。斯かる通液の継続により、やがて、カリウムイオンの漏出が始まる。この時点で前記の通液を停止する。

再生工程（H）においては、苛性ソーダ水溶液を通液することにより、吸着されたカリウムイオンの脱着が行われる。具体的には、カリウムイオン除去工程（G）において、カリウムイオンの漏出に伴い、捕集灰水溶解液の供給を停止する。イオン交換塔内には捕集灰水溶解液が保有されているため、これを水に置換するために水洗を行う。続いて、カチオン交換樹脂の再生のために苛性ソーダ水溶液が供給される。この際、使用される苛性ソーダ水溶液の濃度は通常 $2 \sim 20\%$ とされる。再生時の空間速度は通常 $1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ とされ、温度は通常 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ とされる。斯かる再生の継続によって、カチオン交換樹脂よりカリウムイオンを脱着し、ナトリウム形への再生が行われる。前記操作を繰り返し行うことにより、連続して捕集灰水溶解液からカリウムイオンを除去することが可能となる。

そして、本発明においては、カリウムイオン除去工程（G）から回収された硫酸ソーダ及び炭酸ソーダに富む画分（カリウム除去液）を前記の黒液濃縮工程（D）に循環する。これにより、有価成分（炭酸ソーダ及び硫酸ソーダ）の



回収率が高められる。

更に、本発明においては、前記の再生工程（H）で回収された苛性ソーダ排液を前記の漂白工程（C）で再使用する。すなわち、漂白工程（C）のアルカリ抽出段に供給する。これにより、再生に使用した後の苛性ソーダ排液の有効利用が図られ、しかも、従来と同等のアルカリ添加量で且つ従来と同等の漂白効果を得ることが出来る。従って、本発明によれば、新たに苛性ソーダの系外からの添加は不要となる。

なお、本発明においては、必要に応じ、キレート樹脂による多価金属イオン吸着除去工程、両性イオン交換樹脂による塩素イオン分離工程（何れも図示せず）の一方または両方を設けてもよい。この場合、各工程の順序は、多価金属イオン吸着除去工程→塩素イオン分離工程→カリウムイオン除去工程（G）とするのが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、前記の様にして実施される。以下に本発明の特徴部分、すなわち、カリウムイオン除去工程（G）と再生工程（H）と漂白工程（C）の実施例を示すが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

##### 実施例 1

図 1 に示したのと同様のクラフトパルプ製造プロセスにおいて、燃焼工程（E）：回収ボイラーの燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰を 60℃、30W/V% の条件で純水に溶解させ、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過処理し、表 1 に示す組成を有する濾液を得た。

表 1

PH	10.5
Na <sup>+</sup>	78 [g/L]
K <sup>+</sup>	23.6 [g/L]
Cl <sup>-</sup>	13.7 [g/L]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	149 [g/L]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	27.3 [g/L]

カチオン交換樹脂（三菱化学社製「ダイヤイオンUBK550」（登録商標））500mLを充填した内径30mmのガラス製カラムに、温度60℃に保温した原液（前記のろ液）2000mLを空間速度2hr<sup>-1</sup>で通液し、カリウムイオンを吸着させた。更に、純水1000mLを空間速度2hr<sup>-1</sup>で通液し、樹脂を洗浄した。

続いて、4W/V%苛性ソーダ水溶液1500mLを空間速度2hr<sup>-1</sup>で通液し、カリウムイオンを脱着した。更に、純水1000mLを空間速度2hr<sup>-1</sup>で通液し、樹脂を洗浄した。その際、流出曲線（カラム流出液中のカリウムイオンとナトリウムイオンの濃度変化）は図2に示す通りであった。図2において、A区画を回収しパルプ漂白を行った。得られたアルカリ排液の組成は表2に示す通りであった。

表 2

Na <sup>+</sup>	30 [g/L]
K <sup>+</sup>	5 [g/L]

次いで、前記のカチオン樹脂の再生排液を使用してパルプの漂白試験（試験例 1～3）を行った。漂白工程は、二酸化塩素漂白（D 1）→アルカリ抽出（E o p：苛性ソーダ、酸素及び次亜塩素ソーダ処理）→二酸化塩素漂白（D 2）で行った。また、アルカリ（再生排液）添加は、アルカリ抽出段出口の pH を 11 となるように調整しながら行った。アルカリ（再生排液）添加率 1.29（試験例 1）、1.03（試験例 2）及び 1.11%（試験例 3）における漂白効率とそのパルプ品質を表 3 及び表 4 に示した。

#### 比較例 1

実施例 1 のパルプ漂白試験において、カチオン樹脂の再生排液に代えて現行の苛性ソーダの使用法、すなわちカチオン樹脂再生に使用する前の苛性ソーダを使用してパルプ漂白試験をした以外は、全く同様にしてパルプ漂白試験（試験例 4～6）を行った。その結果を表 3 及び表 4 に示した。

表 3 及び表 4 中の各物性値の測定法および意義は次の通りである。

（1）白色度：パルプや紙の白さの指標であり、東洋精機（株）製デジタルハンター白色度計でハンター白色度として測定した（準拠規格：JIS P 8123）。

（2）カップー価：パルプの蒸解度や脱リグニン度を示す指標の一つであり、絶乾パルプ 1 g が消費する 1/10N 過マンガン酸カリウム溶液の ml 数で表した（準拠規格：TAPPI T 236）。

（3）粘度：セルロースの平均重合度の指標であり、これによりパルプ化または漂白による変質を相対的に知ることが出来る（準拠規格：TAPPI T 230）。

（4）Δ白色度：褪色前後のハンター白色度の差を表す。東洋精機（株）製デジタルハンター白色度計で測定した。

（5）Δb 値：褪色前後の色相 b 値の差を表す。色差計（日本電色工業（株）製分光測色計 SE 2000）により測定した。

（6）ΔE 値：褪色前後の色相 L、a、b 値により次の式に基づいて算出した。

$$\Delta E \text{ 値} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

(7) PC値：褪色性の表示法の一つであり、105℃での熱老化試験前後の白色度から次の式により求めた。式中、K及びK0は、それぞれ褪色後および褪色前の光吸収係数。S及びS0は、それぞれ褪色前後および褪色前の光散乱係数である。

$$PC \text{ 値} = 100 \times \{ (K/S) - (K0/S0) \}$$

表 3

		Eop 段		
		アルカリ添加率 (%)	白色度	カップー価
実施例 1	試験例 1	1.29	71.9	2.9
	試験例 2	1.03	72.2	2.7
	試験例 3	1.11	71.8	2.8
	平均	1.14	72.0	2.8
比較例 1	試験例 4	1.30	71.5	2.9
	試験例 5	1.19	72.2	2.8
	試験例 6	1.37	72.0	2.8
	平均	1.29	71.9	2.8

表 4

		D 2 段					
		白色度	粘度	強制熱褐色度			
				Δ 白色度	Δ b 値	Δ E 値	P C 値
実施例 1	試験例 1	85.9	21	-1.6	1.1	1.17	0.31
	試験例 2	86.3	20	-1.4	1.2	1.20	0.26
	試験例 3	86.0	21	-1.6	1.1	1.18	0.30
	平均	86.1	21	-1.5	1.1	1.18	0.29
比較例 1	試験例 4	85.8	20	-1.6	1.0	1.18	0.31
	試験例 5	86.2	20	-1.5	1.1	1.17	0.28
	試験例 6	86.1	19	-1.6	1.1	1.19	0.30
	平均	86.0	20	-1.6	1.1	1.18	0.29

表 3 及び表 4 に示す様に、新鮮な苛性ソーダでアルカリ抽出した現行アルカリ抽出処理（比較例 1）とカチオン交換樹脂の再生排液を使用した本発明アルカリ抽出（実施例 1）を比較すると、アルカリ抽出（Eop）段および二酸化塩素漂白（D 2）段のパルプ白色度、色相の熱による強制（促進）褪色試験（P C 値、Δ 白色度、Δ b 値、Δ E 値）に殆ど差がなく、また、二酸化塩素漂白（D 2）段のパルプ粘度にも差がなく、カチオン交換樹脂の再生排液をアルカリ抽出段に戻して使用することによるパルプ品質には変わりはなく問題ない。また、アルカリ抽出段の出口 pH を 11 にするのに必要な対パルプアルカリ添加率は、現行アルカリ抽出処理（比較例 1）の場合は平均で 1.29% であり、一方、再生排液を使用した本発明アルカリ抽出（実施例 1）の場合は 1.14% とアルカリ添加率は低い結果となった。すなわち、本発明におけるアルカ

り抽出法の採用により、パルプ品質・漂白性は従来法と遜色ないことが確認された。

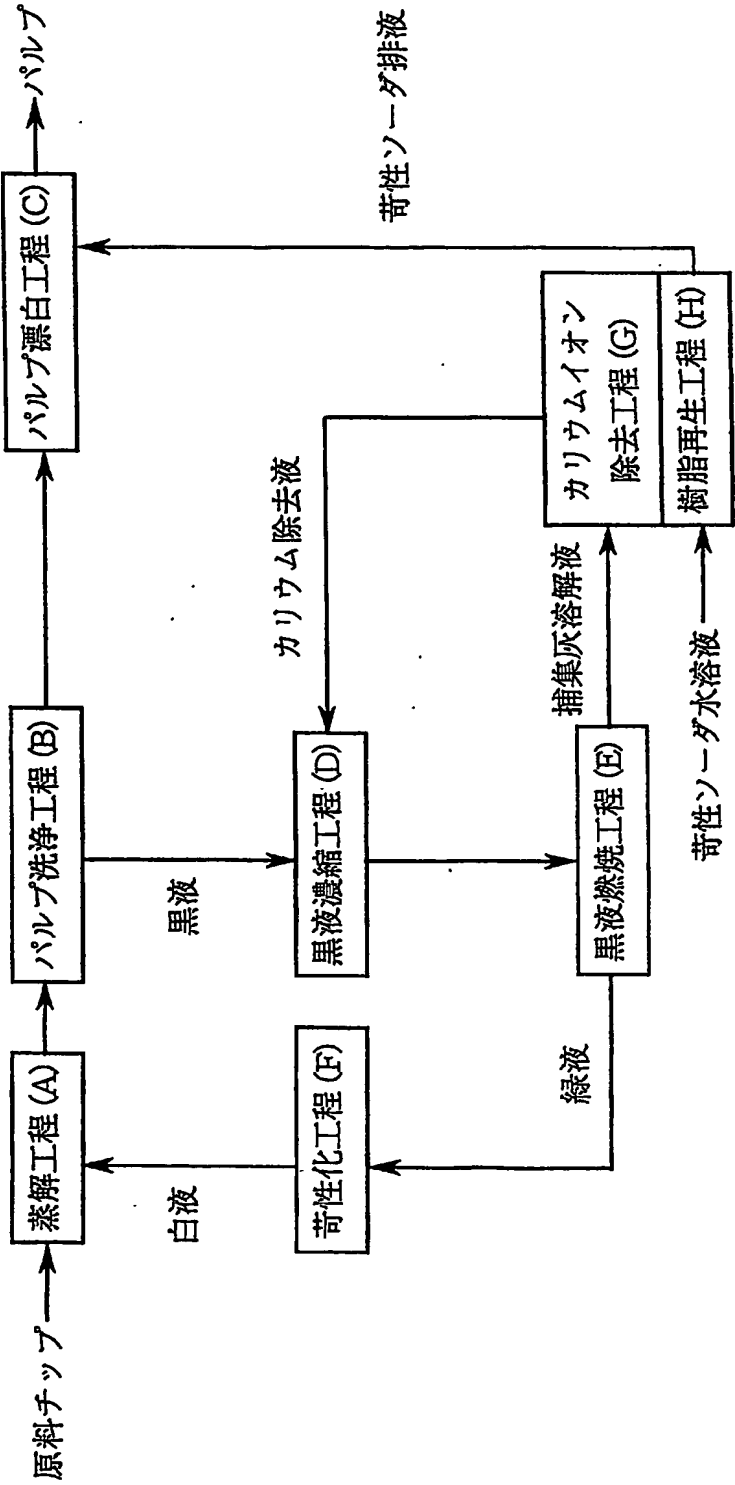
#### 産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、薬品回収のクローズド化が図られたクラフトパルプの製造方法であって、特にカリウム不純物の蓄積を防止し、しかも、プロセス内で使用する薬品の有効利用を図った、工業的に有利なクラフトパルプの製造方法が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

## 請 求 の 範 囲

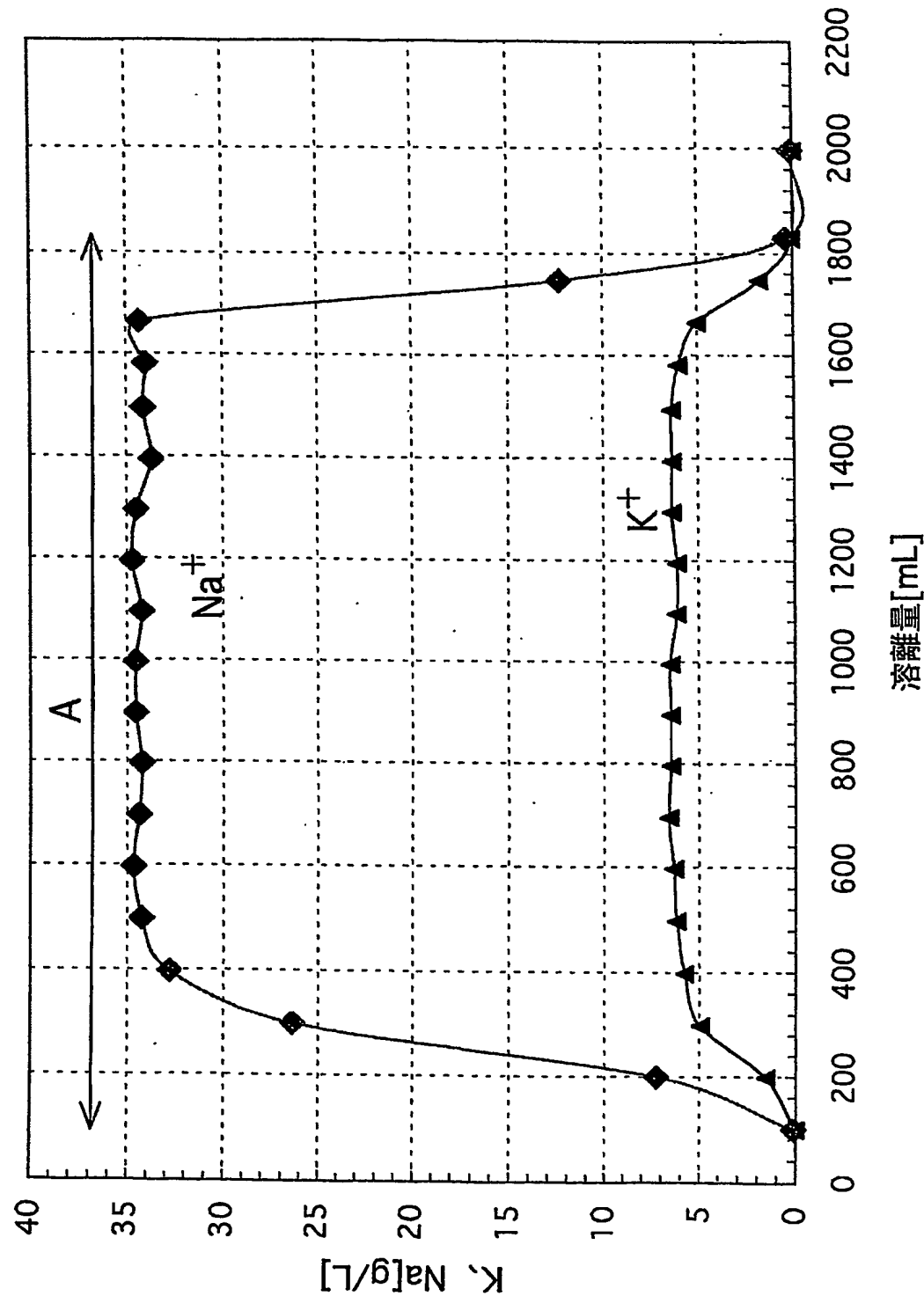
1. 苛性ソーダと硫化ソーダを主成分とする蒸解液にて原料チップを処理してパルプに変換する蒸解工程（A）、得られたパルプを洗浄し且つ蒸解液から変換された炭酸ソーダと硫酸ソーダとを含む黒液を分離回収するパルプ洗浄工程（B）、アルカリの存在下に漂白剤でパルプを処理するパルプ漂白工程（C）、パルプ洗浄工程（B）で分離回収した黒液を濃縮する黒液濃縮工程（D）、濃縮された黒液を燃焼して硫酸ソーダを硫化ソーダに還元し、更に、燃焼排ガスから集塵機にて硫酸ソーダ及び炭酸ソーダを含む捕集灰を回収する黒液燃焼工程（E）、燃焼工程で回収したスメルトの水溶解液である緑液を生石灰にて処理し、緑液中の炭酸ソーダを苛性ソーダに転化して白液を得る苛性化工程（F）を包含し、そして、苛性化工程（F）で回収された白液を蒸解工程（A）に循環することより成るクラフトパルプの製造方法において、黒液燃焼工程（E）の燃焼排ガスから集塵機にて回収された捕集灰の水溶解液をナトリウム形カチオン交換樹脂の充填床に通液してカリウムイオンを吸着除去するカリウムイオン除去工程（G）と、当該カリウムイオン除去工程（G）で使用されたカチオン交換樹脂の苛性ソーダ水溶液による再生工程（H）とを設け、そして、カリウムイオン除去工程（G）から回収された硫酸ソーダ及び炭酸ソーダに富む面分を前記の黒液濃縮工程（D）に循環し、更に、再生工程（H）で回収された苛性ソーダ排液を前記の漂白工程（C）で再使用。斯かる方法によれば、特にカリウム不純物の蓄積が防止され、しかも、プロセス内で使用する薬品の有効利用が図られ、工業的に有利にクラフトパルプを製造することが出来る。

第1図





第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/11606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D21C11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> D21C1/00-11/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5980717 A (Eka Chemical AB.), 09 November, 1999 (09.11.99), Abstract; column 4, line 55 to column 5, line 27 (Family: none)	1
A	US 5922171 A (Eco-tec Ltd. et al.), 13 July, 1999 (13.07.99), Abstract; examples (Family: none)	1
A	JP 2002-146691 A (Nippon Rensui Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
12 December, 2003 (12.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11606

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-138382 A (Nippon Rensui Co., Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims (Family: none)	1
A	US 5628874 A (Eka Nobel AB.), 13 May, 1997 (13.05.97), Abstract & WO 94/04747 A1                      & CA 2142616 A & FI 950763 A                              & NO 950648 A & PL 307585 A                              & EP 656083 A & CZ 9500477 A                              & AT 136074 E & ES 2085169 T                              & AU 671487 B & JP 2630507 B                              & RU 2095504 C & BR 9306916 A	1
A	JP 5-171586 A (Oji Paper Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claims (Family: none)	1
A	JP 52-140702 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 24 November, 1977 (24.11.77), Claims (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl. D21C11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21C1/00-11/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5980717 A (Eka Chemical AB), 1999. 1 1. 09, ABSTRACT, 第4欄第55行-第5欄第27行 (ファミリーなし)	1
A	US 5922171 A (Eco-tec Limited他1名), 199 9. 07. 13, ABSTRACT, EXAMPLE (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-146691 A (日本鍊水株式会社) , 2002.05.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	JP 2002-138382 A (日本鍊水株式会社) , 2002.05.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	US 5628874 A (Eka Nobel AB) , 1997.05.13, ABSTRACT &WO 94/04747 A1 &CA 2142616 A &FI 950763 A &NO 950648 A &PL 307585 A &EP 656083 A &CZ 9500477 A &AT 136074 E &ES 2085169 T &AU 671487 B &JP 2630507 B &RU 2095504 C &BR 9306916 A	1
A	JP 5-171586 A (王子製紙株式会社) , 1993.07.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	JP 52-140702 A (バブコック日立株式会社) , 1977.11.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1